

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-216440

(43)Date of publication of application : 06.08.1992

(51)Int.Cl.

G01N 21/01

G01N 21/63

(21)Application number : 03-050219

(71)Applicant : AMERICAN CYANAMID CO

(22)Date of filing : 25.02.1991

(72)Inventor : POPIELSKI STANLEY E
HOLDSWORTH MELVYN

(30)Priority

Priority number : 90 485409

Priority date : 27.02.1990

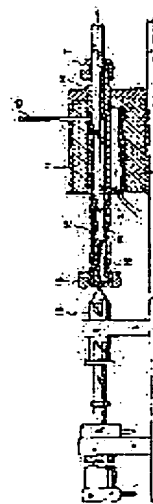
Priority country : US

(54) APPARATUS AND METHOD FOR INJECTING COMPOUND INTO PLASMA FOR INDUCTION COUPLING TYPE ARGON PLASMA EMISSION SPECTROSCOPIC ANALYSIS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve means and method for introducing vaporized analysis sample of liquid compound into plasma.

CONSTITUTION: A heating tube 10 penetrating a heating block 11 to be heated by an electric resistance type heating rod 12 is provided in an argon heating sample injector, and the outer end is closed by a partition cap 13. A sample supply tube 14 is continued to a plasma torch at the inside of the tube 10. An annular channel is formed as an argon channel between the tubes 10 and 14. An argon supply tube 15 is coupled to the interior of the tube near the end of the tube 10. The other end of the tube is coupled to an annular fixture 16, the tube 14 is held at the correct position, and the annular channel between both the tubes is sealed. A sample syringe 18 having an injection needle 19 is pierced through the cap 13 into the open end of the tube 14, and the small bundle of liquid scatter preventing wool or metal fiber is placed at the end of the needle.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-216440

(43) 公開日 平成4年(1992)8月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/01	Z	7370-2 J		
21/63	Z	7621-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-50219
 (22) 出願日 平成3年(1991)2月25日
 (31) 優先権主張番号 4 8 5 4 0 9
 (32) 優先日 1990年2月27日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

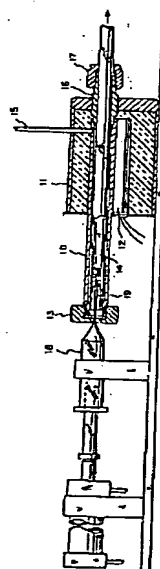
(71) 出願人 591000791
 アメリカン・サイアナミド・カンパニー
 AMERICAN CYANAMID COMPANY
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07470
 ウェイン・ワンサイアナミッドプラザ (番地なし)
 (72) 発明者 スタンレイ・イー・ボビールスキ
 アメリカ合衆国コネチカット州06333イー
 ストライム・デインロード83
 (72) 発明者 メルビン・ホルズワース
 アメリカ合衆国コネチカット州06430フエ
 アフィールド・メイフェアロード79
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光分析用プラズマ内に化合物を噴射させる装置及び方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 液体化合物の気化分析試料をプラズマ中に導く手段、方法の改良。

【構成】 アルゴン加熱及び試料噴射装置に、電気抵抗式の加熱用ロッド12で加熱される加熱用ブロック11を貫通する加熱管10を設け、隔壁キャップ13でその外側端部を閉鎖する。加熱管10の内側で、試料供給管14がプラズマトーチまで連続する。管10、14間はアルゴン流路用として環状流路を形成する。アルゴン供給管15を加熱管10の端部近くで加熱管内部に連結する。加熱管の他端は環状の取り付け具16に連結され、供給管14を正しい位置に保持しかつ両管の間の環状の流路の端部を密閉する。噴射針19を備えた試料注入器18が隔壁キャップ13を通り供給管14の開口端に入り、針の端部に液の飛散防止用のウール又は金属繊維等の小さな束を置く。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】揮発性有機金属化合物内の金属不純物を検出し測定する誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光の手段による前記化合物の分析において、

- a) 分光計の誘導結合型アルゴンプラズマにアルゴン流を連続的に供給し、
- b) 前記アルゴン流がプラズマに達するより以前に、分析すべき有機金属化合物の気化した試料を流れの中で運ぶに十分な温度にこれを加熱し、
- c) 加熱されたアルゴン流がプラズマへのその流れを続けているときに、分析すべき化合物の液体試料を加熱されたアルゴン流内に直接噴射し、
- d) アルゴン流がプラズマに達するより前に加熱され流れているアルゴン流内で噴射された試料を気化させ、
- e) 気化試料を分析用プラズマに直接運ぶ加熱アルゴン流の流れを連続することを包含した改良。

【請求項2】光源としての誘導結合型高周波プラズマ及び分析すべき揮発性液体化合物の気化試料をプラズマ内に導く手段を備えた誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光装置にして、前記手段が

- a) 前記プラズマ内にアルゴンの連続流を流すための手段、
- b) 前記アルゴンの流れがプラズマに達するより前に前記流れを加熱するための手段、
- c) 揮発性液体の試料を加熱アルゴン流内に連続的に噴射するための手段、及び
- d) アルゴン流がプラズマに達するより前に前記液体を前記アルゴン流内に気化させる手段を具備した装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光法の改良に関し、特に誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光法による微量金属の検出のための電子級 (electronic grade) 有機金属化合物に分析に関する。

【0002】半導体製造に使用されるような化合物の製造の品質管理においては、電子級有機化合物におけるごく少量の不純物の検出が重要である。誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光法は、この用途に対する特に有用な分析装置を持っている。この分光計は、製品中の濃度1 ppm未満の多くの金属不純物を検出し測定できる。検査すべき化合物の気化された試料を運ぶアルゴン流が分光計の誘導結合型アルゴンプラズマのベースに導かれる。アルゴンの連続流により液体試料の蒸気又はエアロゾルがプラズマ内に運ばれ、ここで試料が還元され、試料中の金属分子は特有の波長を持った放射を出し、その強度は分光計により検出され測定される。誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光法の使用は公知の分析技術である。

【0003】本発明は分析すべき液体化合物の気化した試料をプラズマ中に導く新規な手段及び方法を提供する。更に、本発明は、分光計の校正の目的で、測定された量の試料化合物の蒸気と混合された測定された量の金

2

特開平4-216440

属含有不純物の蒸気をプラズマに導く手段を提供する。

【0004】従来の技術においては、誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光装置に試料溶液を導くために使用した一方法は、気体圧力式の噴霧器による液体エアロゾルの噴射に基づいた。試料は水溶液を作るために加水分解され、これが分析された。エアロゾル法よりもいくらか進歩した別の方法は典型的な (exponential) 希釈であり、これにおいては、試験すべき化合物の試料がアルゴンを満たしたフラスコ内で気化され、次いでアルゴン中の蒸気はフラスコから移され、フラスコ内へのアルゴンの流れによりプラズマに向けられる。数種の従来技術の方法の再調査及びそれらの幾つかの利点の検討を米国特許第4,688,935号に見ることができる。

【0005】本発明により、試験すべき液体化合物の希釈されない試料がアルゴンの高温の流れの中に直接噴射される。噴射された液体試料は急速に気化し、蒸気を伴ったアルゴン流は連続的にプラズマのベース、従ってプラズマ内に直接流れ込む。液体試料は、これを急速に気化させる熱を提供する手段を持った管を通じて流れているアルゴン流内に噴射される。アルゴンは、噴射点に達するより前に、試料を気化させて運ぶに十分な温度に加熱される。液体試料は、試料がプラズマに達するより前に、アルゴンと管の周囲壁とからの熱により、アルゴン流の中に噴射されると急速に気化される。

【0006】本発明は、金属成分を決定するために、揮発性有機金属液の誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光法による分析に使用できる。これは、例えばトリメチルガリウム及びトリメチルアルミニウムのような有機金属製品の微量の金属不純物の検出に特に有用である。誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光法により検出され測定される金属はAl、Si、Ge、Zn、Sn、Hg、Pb、Fe、Mn、Ni、Sb及びTeを含む。本発明は従来技術の方法により行なわれたものより大量の試験試料のプラズマへの供給を維持しうるので、本発明は従前より低い検出限界で試験試料中の不純物を検出し測定する分析を可能とする。

【0007】本発明は、特別の例及び図面を参照し、より詳細に説明されるであろう。サーモ・ジャレル・アッシュ (Thermo Jarrel Ash) ICA P-61 誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光計が分析に使用される。ICA P-61は、放射源として誘導結合型高周波プラズマを使用した直読式の電子放出システムである。ICA P-61の一般使用の原理及び作動理論は公知であり、ここでは説明されないであろう。ICA P-61放出システムにおいては、抽気された光路伝送管が試料採取システムと測定システムとを物理的に分離する。測定システムは、プラズマ中の材料から放射される光のみを測定する。本発明はプラズマシステムへの試料採取にのみ関連し、従って公知の測定システムはより詳細には説明されないであろう。

3

【0008】図面において、図1は、アルゴン流の加熱及びアルゴン流内への試料の噴射と気化とを行う装置の図式的な図である。この装置においては、試料供給流はプラズマに導かれるように作られる。図2は、図1に示された加熱及び試料噴射装置からプラズマトーチへの移動中における試料供給流の温度を維持する管のヒーターを図示する。図3は、トーチ内の試料供給流を示すプラズマトーチの図式的線図である。

【0009】図1を参照すれば、アルゴン加熱及び試料噴射装置は、電気抵抗式の加熱用ロッド12で加熱される加熱用ブロック11を貫通して延びる加熱管10を備える。加熱管はブロックから外に延び、隔壁キャップ13によりその外側端部で閉鎖される。加熱管10の内側で、試料供給管14がその解放端部を隔壁の直ぐ近くにして、加熱管の加熱用ブロックと同心でその内側部分の長さを通して延びる。更に、試料供給管は加熱用ブロックからプラズマトーチまで連続する。試料供給管の外径は加熱管の内径より小さく、アルゴン流路用として両方の管の間の環状流路を形成する。ブロック内側の加熱管の端部近くでアルゴン供給管15が加熱管内部に連結され、アルゴン供給のため加熱用ブロックから外に延びる。加熱用ブロック内の加熱管の端部は環状の取り付け具16に連結され、この取り付け具は加熱管の内側を閉鎖し更にブロックの壁を貫通して外に延びる。試料供給管14は環状の取り付け具16の中央を通り更に気密用のリングとガスケット17とを通過して加熱管の内側から延びる。前記リングとガスケットは供給管を正しい位置に保持しかつ両管の間の環状の流路の端部を密閉する。アルゴンは供給管から環状流路を通り加熱管の隔壁端部の方に流れる。

【0010】加熱管の隔壁端部の内側には、隔壁キャップ13と供給管14との間に小さな空間が形成され、アルゴンは環状流路からこの小空間を経て供給管の開口端の中に流入できる。試験すべき液体試料の入った注入器18は噴射針19を持ち、この針はアルゴン流のある管の外部の注入器から延びて隔壁キャップを通り供給管の開口端に入り、供給管内部でかつ加熱管より下流の点に至る。針の端部には、供給管の内側に、ポリテトラフルオロエチレン・ウール又は金属繊維若しくは金属線の小さな緩い束が置かれ、針の端部からの液の飛散を防止する。さもないと噴射された液体は小滴として溜まるであろう。

【0011】説明されたアルゴン加熱及び試料噴射装置においては、分析すべき液体試料はプラズマに導かれる準備のためアルゴンのキャリアーガス内に気化される。加熱用ブロック内の電気抵抗式ヒーターが加熱管に熱を供給し、かつ加熱管の壁温を選定された温度に維持するように調整される。アルゴンガス流は、アルゴン供給管を通り、加熱管と試料供給管との間の環状流路内に供給される。アルゴンは、ガスが環状流路を通過して流れる

(3)

特開平4-216440

4

とき、高温の管壁と接触して加熱される。加熱されたアルゴンは、環状流路の端部からその流れを継続して試料供給管の開口端内に流入する。注入器内の液体試料が一定の流量で噴射針を通り、試料供給管を通過して連続的に流れている加熱アルゴン流内に連続的に導入される。噴射された液体試料は、高温アルゴンガスと管壁とからの熱により、急速に加熱され試料供給管内で気化される。高温アルゴン流は試料蒸気を供給管を通過して分析用のプラズマトーチに運ぶ。

【0012】試料供給管は加熱及び噴射装置からプラズマトーチまで連続する。噴射点から下流、特に加熱用ブロックとプラズマトーチとの間の供給管の部分は、蒸気の凝結を防止するために蒸気を含んだガスの温度を維持することが必要なときは加熱することができる。

【0013】図2を参照すれば、試料供給管14の図1に示された加熱用ブロックから図3に示されたプラズマトーチに延びている部分は、電気抵抗で加熱されるフレキシブルリボン21で包まれ、更に包まれた管は電気抵抗で加熱される円筒22内に收容される。リボン21はその抵抗加熱手段と接続する電線23に接続された電源(図示せず)により加熱される。加熱される円筒22は2個の金属半円筒24を備え、各半円筒はその各の内側の電気抵抗棒24により加熱される。2個の半円筒はリボンの周囲に適合し、かつ供給管を囲むように互いに押し付けられる。リボン及び円筒内の抵抗式ヒーターへの電力は、図示されないサーモスタット制御手段により、供給管内の選定された温度を維持するように調整される。

【0014】試料供給管は図3に示されたプラズマトーチに連続する。ボールジョイントは、供給管14の広がった端部とプラズマトーチの試料供給通路31との間にびたりと適合するガラスボールを備える。試料蒸気を選ぶ加熱アルゴンガスは、供給管14からガラスボール内の通路を通り試料供給路31内に流れる。この流路31は、アルゴンガスをトーチを通過してプラズマに導く。トーチは、プラズマへの試料供給路の他に、高温プラズマ34を作るために高周波誘導発生器(高周波コイル)33によりトーチ内で加熱されるアルゴンプラズマガスを供給する別のプラズマガス通路32を備える。高温プラズマにおいて、試料化合物は還元され、金属原子は分析器により検出され測定される特性放射を出す。トーチは、プラズマを囲む低温ガスの外囲の形成に向けられる補助的なアルゴンガス流の通る別のアルゴン通路35を持つ。

【0015】液体製品中の微量成分を分析するための説明された装置の作動は、トリメチルガリウム及びトリメチルアルミニウム製品の分析を引用し説明されるであろう。これらは、電子部品の製造用として空気及び水から保護されねばならない液体化合物であり、作られた化合物は極めて純粋でなければならない。本発明は、空気及

5

び水が完全に除外され、かつプラズマに供給されるガス中に試料が比較的高濃度で噴射されるため、これらの液体原料の分析に特に有利である。プラズマに供給される試料中の試験物質の濃度が高いため、従来の方で達した最低検出限界より相当に低い検出限界で金属不純物を分析できる。

【0016】分析用のICAP-61分析装置を校正するには、既知量の不純物を含んだ試験化合物、例えばトリメチルガリウム又はトリメチルアルミニウムの標準液を使用することが好ましい。金属不純物の液体化合物が揮発性でありかつ試験すべき液体化合物と相溶性であるときは、分析用の既知の組成の標準液を作るために単純に液体を混合することができる。

【0017】例えば、トリメチルガリウム中のSi、Ge及びSnの検出及び測定のために分析装置を校正するには、標準液はトリメチルガリウム中の測定された量のテトラエチルシリコン、テトラメチルゲルマニウム及びテトラメチルスズで調製される。

【0018】

【実施例1】以上説明され図面に示された装置が組み立てられる。加熱用ブロック内の試料供給管及びアルゴン通路は完全に清浄にされ、試料供給管はボールジョイントにおいてICAP-61分析装置のトーチに接続される。加熱用要素は送電され、ライン温度を93℃に維持するように調製される。プラズマが点火され、高周波コイルへの電力1.50kW、プラズマガス流へのアルゴン流量18 l/min、補助ガス流へ1.1 l/min、及び試料ガス流へのアルゴン流量0.65 l/minで運転される。公知の手順により分析装置が描かれかつトーチの垂直方向位置が最適化された安定運転に達するように、トーチはこれらの流量で少なくとも30分間運転される。トリメチルガリウム中のテトラエチルシリコン、テトラメチルゲルマニウム及びテトラメチルスズより標準液が作られている。この液はGe13 µg/ml、Sn16 µg/ml及びSi11 µg/mlまでの含有量で作られた。

【0019】分光計の校正には、まず純液体トリメチルガリウムの試料が注入器内に入れられ0.1 ml/minの割合で試料供給管内に噴射される。試料供給管内の加熱アルゴンガスの連続流がトリメチルガリウムを気化し、その蒸気をトーチに運ぶ。プラズマからの発光が分析装置により監視され、分析装置によりゲルマニウム、すず及びシリコンの特性波長における強度が測定される。各波長における多数の強度測定値が各波長に対して自動記録され平均化される。次いで試料供給管が外され、上述の標準液の入った新しい注入器が使用され、前と同様に使用供給管内に標準液が噴射される。再び各金属に対する波長における強度が数回測定され平均される。各試料についての既知の金属含有量と2種の試料の各について測定された各金属に対する波長における平均強度とが、各金属についての強度対濃度の校正曲線を描くために使用

(4)

特開平4-216440

6

される。

【0020】トリメチルガリウムの試験用試料が噴射され同じ手順で分析されたとき、シリコン、ゲルマニウム及びすずに対する波長の各で測定された強度が各金属の校正曲線と比較され、試験された試料内の不純物として検出された各金属の量を決定する。

【0021】トリメチルアルミニウム中の不純物測定についての分析装置の校正及び使用に関しては、試料溶液はトリメチルガリウムの代わりにトリメチルアルミニウムを使用する点を除いて同じ方法で作られ使用され、加熱はトリメチルアルミニウムの分析については試料供給管内のライン温度をより高温、約212℃に維持するように調整される。分析装置は、校正用としてトリメチルガリウム又はトリメチルアルミニウムにおけるその他の金属の液体化合物の溶液を使用し、そのようなその他の金属の分析のため、同じ方法で校正しうる。

【0022】校正に使用される化合物が単一の溶液と不相溶性であるときは、化合物を説明された種類の別々の加熱装置内で各を別個にアルゴン流内に噴射し気化させ、次いで蒸気を流れの中で一緒にトーチに運ぶことができる。例えば、上述の種類の2個の加熱装置は、第1の加熱装置からのアルゴン流が第2の加熱装置のアルゴン流の入り口に直接向けられるようにして直列に連結される。不純物金属の液体化合物の測定された量が第1の加熱装置においてアルゴン内に一定流量で噴射され気化され、蒸気はアルゴン流により第2の加熱装置に運ばれ、ここで第2の液体の測定された量が同じアルゴン流内に一定流量で噴射され気化され、次いで両者の蒸気がトーチに運ばれる。

【0023】この方法で、例えばジメチルセレンイド、一ブチルアルシン、ジメチルカドミウム、又はジエチルスルフィドのような化合物を第1の加熱装置においてアルゴン中に気化し、アルゴン流中で第2の加熱装置を通過させ、ここでトリメチルガリウム又はトリメチルアルミニウムが気化され、流れはプラズマトーチに前進する。

【0024】説明された試料供給の装置及び方法を使用する誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光法による校正及び分析では、トリメチルガリウムの直接噴射速度0.1 ml/minでのプラズマへのガリウムの供給速度は、ガリウムの供給速度約1100 µg/secに相当する。対照的に、噴霧器により供給されるガリウム化合物の2%水溶液を使用したプラズマへの代表的なガリウム供給速度は、ガリウム供給速度約8 mg/secに相当する。典型的な(exponential)希釈法によるトリメチルガリウムについての代表的な供給速度はガリウム約1 µg/secに相当する。本発明によりプラズマへの有機金属化合物の供給速度を何桁も大きくできるので、化合物中の金属不純物の検出の限界を典型的には1 ppm以下、大多数の金属に対しては0.05から0.3 ppmの範囲に低

(5)

特開平4-216440

7

8

下できる。

【0025】本発明の装置及び方法は、その他の通気金属製品をごく低濃度の金属不純物について分析するために使用できる。例えば、モノターシャリーブチルアルシン製品 (monotertiary butyl arsine products) をシリコン、りん及びその他の金属不純物 1 ppm 以下の限度で分析できる。例えば、モノターシャリーブチルフォスフィン、ジイソプロピルテルル、ジメチルカドミウム、ジメチルジルク及び類似物を含んだその他の製品を分析することができる。

【0026】本発明の実施態様につき説明すれば次の通りである。

【0027】

1. 揮発性有機金属化合物内の金属不純物を検出し測定する誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光の手段による前記化合物の分析において、

- a) 分光計の誘導結合型アルゴンプラズマにアルゴン流を連続的に供給し、
- b) 前記アルゴン流がプラズマに達するより以前に、分析すべき有機金属化合物の気化した試料を流れの中で運ぶに十分な温度にこれを加熱し、
- c) 加熱されたアルゴン流がプラズマへのその流れを続けているときに、分析すべき化合物の液体試料を加熱されたアルゴン流内に直接噴射し、
- d) アルゴン流がプラズマに達するより前に加熱され流れているアルゴン流内で噴射された試料を気化させ、
- e) 気化試料を分析用プラズマに直接運ぶ加熱アルゴン流の流れを連続することを包含した改良。

【0028】

2. 前記揮発性有機金属液体化合物がトリメチルガリウムである上記1により定められた方法。

【0029】

3. 前記揮発性有機金属液体化合物がトリメチルアルミニウムである上記1により定められた方法。

【0030】

4. 光源としての誘導結合型高周波プラズマ及び分析すべき揮発性液体化合物の気化試料をプラズマ内に導く手段を備えた誘導結合型アルゴンプラズマ発光分光装置にして、前記手段が

- a) 前記プラズマ内にアルゴンの連続流を流すための手段、
- b) 前記アルゴンの流れがプラズマに達するより前に前記流れを加熱するための手段、
- c) 揮発性液体の試料を加熱アルゴン流内に連続的に噴射するための手段、及び
- d) アルゴン流がプラズマに達するより前に前記液体を前記アルゴン流内に気化させる手段を具備した装置。

【0031】

5. アルゴン流を加熱するための前記手段が、電気抵抗式ヒーターにより加熱される加熱用の管を備える上記4により定められた装置。

【0032】

6. 液体試料を加熱アルゴン流内に連続的に噴射する前記手段が、アルゴン流を流す管の外部の注入器、及び注入器から隔壁を通して加熱管より下流のアルゴン供給管内の噴射点に至る噴射針を備える上記5により定められた装置。

【0033】7. 気化した試料を運ぶアルゴン流を蒸気の凝結防止に十分な温度に維持するために噴射点より下流でアルゴン供給管を加熱する手段を更に備えた上記4に定められた装置。

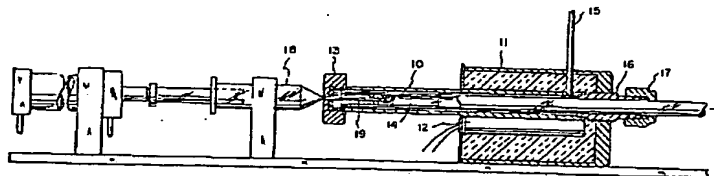
【図面の簡単な説明】

【図1】アルゴン流の加熱及びアルゴン流内への試料の噴射と気化を行う装置の図式的な図である。

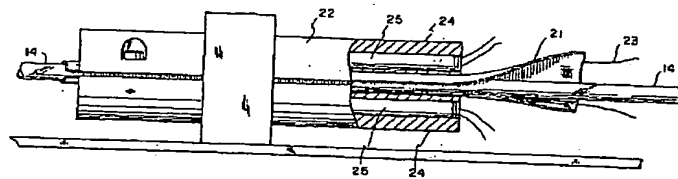
【図2】図2は、図1に示された加熱及び試料噴射装置からプラズマトーチへの移動中における試料供給流の温度を維持する管のヒーターを図示する。

【図3】トーチ内に試料供給流を示すプラズマトーチの図式的線図である。

【図1】



【図2】



【図3】

